Die Veränderung der Farben der Silikatzemente.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des zahnärztlichen Doktorgrades

der

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Vorgelegt am 16. Dezember 1938

von

Rudi Korte

Zahnarzt

aus Wiedenbrück i. W.

Bonn 1939

Anton Brand.

Gedruckt
mit Genehmigung der mediz. Fakultät
der Univ. Bonn.

Referent: Prof. Dr. Balters
Korreferent: Prof. Dr. Schulemann

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546404_0061

Im Verlauf der im letzten Jahrhundert stattgefundenen Entwicklung der Zahnheilkunde fand man Materialien, die die Eigenschaft besaßen, wonach man schon immer gesucht hatte, nämlich ein ideales Füllungsmaterial zu sein und zugleich ein kosmetisch einwandfreies Aussehen zu besitzen. Der jüngste Sproß dieser Füllungsmaterialien ist das Silikat. Vielerlei Schwierigkeiten waren im Laufe der Jahre zu überwinden, bis es gelang, das Material einwandfrei herzustellen und zu verarbeiten. Die Eigenschaften, die man besonders an dem Material schätzt, ist das einwandfreie kosmetische Aussehen. Dazu gehört, daß die Füllung vollkommen unsichtbar bleibt, weiterhin, daß die Füllung alle optischen Erscheinungen des Zahnes aufweist. Die beiden Eigenschaften, die das kosmetische Aussehen des Zahnes ausmachen, sind neben seiner Form die Farbe und die Transparenz.

Meine Aufgabe soll nun sein, die Gründe für die Veränderung der Farben bei Silikatzementen zu untersuchen. Ich beobachtete zunächst die Verfärbung durch den Abbindevorgang, untersuchte dann, ob sich Veränderungen durch schlechte Farben oder mangelhafte Verteilung derselben zeigten Darauf folgte die Untersuchung der chemischen und elektolytischen Einflüsse. Weiterhin beschäftigte ich mich mit der Austrocknung und Hydratisierung.

Nach K l a u e r kann man drei verschiedene Silikatsorten unterscheiden: Einmal das Silikat mit viel Härtemasse, wenig Bindemasse und sehr dünner Säure, eine andere Gattung mit viel Bindemasse, wenig Härtemasse und seher viskoser Säure. Zwischen diesen beiden Extremen liegt die weitaus größte Zahl der Silikate. Dann gibt es noch die dritte Gattung, und zwar die durch Diamant verhärteten Silikate. Diese angegebenen Silikatsorten benutzte ich für meine Untersuchungen.

Unser gewöhnliches Tageslicht besteht aus den verschiedensten Farben, dem sogenannten Spektrum, die, zusammengenommen, ein weißes Tageslicht ergeben. Die Farben, wie wir sie sehen, entstehen

also nur dadurch, daß die restlichen Farben das Spektrum zurückgehalten oder abgelenkt werden. Dabei gibt es eigentlich zwei Farben überhaupt nicht als Einzelfarben, nämlich Schwarz und Weiß. Weiß ist, wie wir oben schon gesehen haben, nur eine Kombination, während Schwarz nur dann erscheint, wenn eine vollkommene Absorbierung der Strahlen erfolgt. Ein gelblicher Zahn ist demnach deshalb gelb, weil er alle Strahlen des Spektrums außer den gelben absorbiert und diese gelben Strahlen reflektiert. Den natürlichen Zahnton zu erreichen, dürfte demnach nicht besonders schwierig sein. Man braucht also nur den Farbton zuzusetzen, der alle Strahlen absorbiert mit Ausnahme des Gewünschten. Farben stehen uns dabei zum Teil als Erdfarben, z. T. synthetisch hergestellt, in reicher Menge zur Verfügung.

Schwieriger ist es mit der Transparenz, schon allein deshalb, weil die Anschauung des Zahnarztes über die Transparenz nicht vollkommen übereinstimmt mit dem physikalischen Begriff der Transparenz. Im rein physikalischen Sinne bedeutet Transparenz ein Durchscheinen, d. h. die Lichtstrahlen können ungehindert den Körper passieren; er ist also lichtdurchlässig. Zwar hängt die Lichtdurchlässigkeit stark von der Oberfläche und dem Einfallswinkel des Lichtes ab, aber wir stellen uns bei unseren Betrachtungen immer einen Körper mit planparallelen Flächen vor, auf die das Licht senkrecht auffällt. Auch hier unterscheiden wir noch zwei Faktoren, die die Transprenz bestimmen:

1. die Absorption im allgemeinen und
2. die Absorption für gewisse Wellenlängen.

Ein Glas mit planparellelen Flächen, auf die das Licht senkrecht fällt, absorbiert nicht nur das Licht im allgemeinen, es wird z. B. dunkler, wenn man das Fenster schließt, sondern absorbiert besonders die chemischen Strahlen stark, so daß also z. B. die ultravioletten Strahlen nie Glas durchdringen können. Bei Höhensonne usw. sind deshalb alle die Teile, durch die das Licht durchgehen soll, aus Quarz. Durch Farbzusätze wird der Lichtdurchgang weiter gedrosselt. Denn hierdurch werden nicht nur die Lichtintensität im all-

gemeinen geschwächt und die ultravioletten Strahlen verschluckt, sondern auch alle die Strahlen, die nicht dem Farbton entsprechen. Durch kolloidales Gold beim Rubinglas z. B. werden sämtliche ultravioletten, blauen, grünen und gelben Strahlen absorbiert und nur den roten und infraroten der Durchgang gestattet. Aber auch diese werden schon geschwächt und zwar umso mehr, je dicker das Glas ist. Ein 10 m dicker Glasblock ist z. B. vollkommen lichtundurchlässig.

Der Zahnarzt versteht unter Transparenz vor allen Dingen einmal Refektion, d. h. die Strahlen werden zum großen Teil schon an der Oberfläche zurückgeworfen, so daß sozusagen eine Spiegelwirkung erzielt ist. Der andere Teil der Strahlen dringt ein und wird von dem inneren Teile des Zahnes reflektiert. Die Pulpa soll z. B. durchschimmern.

Wie muß nun ein Material beschaffen sein, das ein derartiges zahnähnliches Aussehen besitzt, oder anders: Wie vereinigen sich Farbe und Transparenz (im zahnärztlichen Sinne)? Wir wissen, daß es Farben gibt, die im auffallenden Lichte anders aussehen wie im durchscheinenden. Da auf die Reflektion ein so großer Wert gelegt wird, ist es vor allen Dingen notwendig, der Oberflächengestaltung die größte Aufmerksamkeit zu schenken. Je glatter die Oberfläche ist, umso größer ist erstens mal die Spiegelung, dann aber auch der direkte Durchgang. Nehmen wir wieder als Beispiel das Glas. Eine klare Glasscheibe senkrecht vom Licht getroffen, läßt sehr viele Strahlen durch. Rauhen wir aber durch Ätzung mit Fluß-Säure (Milchglasscheibe) die Oberfläche an, so ist die Reflektion größer geworden. Da aber diese Reflektion diffus ist, d. h. sie wirkt nach allen Seiten, können wir niemals diese Milchglasscheibe als Spiegelscheibe benutzen, denn diese setzt voraus, daß parallele Einfallsstrahlen auch parallel reflektiert werden. Auch sehen können wir durch eine Milchglasscheibe nicht, denn perallele Einfallsstrahlen werden hier nicht wieder parallel herauskommen. Voraussetzung für ein Durchscheinen des Lichtes bei planparallelen Flächen und senkrechtem Einfallswinkel ist natürlich, daß das Material lichtdurchlässig ist. Die Silikate, mit denen wir uns hier beschäftigen wollen, haben diese Eigenschaft. Allerdings haben wir einen wesentlichen

Unterschied zwischen dem Glas und dem angerührten Silikat. Bei dem Glas haben wir eine unterkühlte Schmelze oder eine erstarrte Flüssigket, während wir beim Silikat ein Kristallisationsprodukt vor uns haben. Außer diesem Kristallisationsvorgang geht noch eine reine chemische Abbindung vor sich und zwar teilweise sogar in amorpher Gestalt. Ein einheitlicher Kristall scheint auch gut durch. Man denke nur an den Diamnt und an Quarz, aber einzelne kleine Kristalle, die nur im geringsten unregelmäßig angeordnet sind, reflektieren das Licht diffus.

Bei den Farben müssen wir also unterscheiden zwischen auffallendem und durchscheinendem Licht. Wir haben in unserem Falle beide Komponenten zusammen. Einmal soll ja die Oberfläche reflektieren und anderseits soll der Strahl erst in das Innere des Materials gehen und dort reflektiert werden. Wir dürfen also die Farben nur nach ihrem durchscheinenden Charakter auswählen.

Nach diesen allgemeinen theoretischen Erörterungen wollen wir die Frage des natürlichen zahnähnlichen Aussehens der Silikatzemente betrachten. Warum wird so viel über die mangelnde Transparenz geklagt? Ich deutete oben schon an, daß zwei Faktoren diese bedingen: die Oberfläche und die Lichtdurchlässigkeit. Der Oberflächengestaltung, d. h. dem Kriterium einer möglichst glatten Oberfläche, wird man nur dann gerecht, wenn diese noch im plastischen Zustande fix und fertig bereitet wird. Eine nachträgliche Politur hat bis jetzt noch nie zum Ziel geführt. Man muß das plastische Material fest gegen eine möglichst glatte Oberfläche pressen, um einen Hochglanz zu bekommen. Solche Stoffe sind Celluloid, Cellophan, Glas usw. Neuerdings werden Versuche gemacht mit Porzellan- oder Glaspolierern, die Oberfläche möglichst glatt zu bekommen. Die Versuche hierüber sind aber noch nicht abgeschlossen. Unsere gewöhnlichen zahnärztlichen Schleif- und Poliermittel sind noch viel zu rauh, um die verlangte Politur zu erzielen. Wir erhalten fast immer eine rauhe und zerklüftete Oberfläche, und eine schöne Spiegelung ist dabei vollkommen unmöglich. Um das Problem der Lichtdurchlässigkeit näher zu beleuchten, ist es vor allen Dingen notwendig, uns mit dem chemisch-physikalischen Teil der Silikate zu befassen.

Nach den Anschauungen Klauers bestehen die Silikate aus zwei verschiedenen Komponenten, von denen die eine der Träger der Härte (die Transparenz und die Säureunlöslichkeit), während die andere der Träger der Säureabbindung und der Dichte ist. Beide Komponenten stehen sich nun gegenüber. Die Säure ist auch kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus mit Wasser verdünnter Phosphorsäure Außerdem sind noch in der Säure, um die Viskosität zu erhöhen, dem Silikat verwandte Phosphate kolloidal gelöst. Bei der Abbindung geschieht folgendes: Der eine Teil, Bindemasse genannt, bindet die Phosphorsäure ab, die andere Komponente, Härtemasse genannt, kristallisiert aus. Der eine Teil der Abbindung, auch chemischer Vorgang genannt, verläuft in sehr kurzer Zeit. Die Kristallisation, auch physikal-chemischer Vorgang genannt, verläuft langsam. Vergrößern wir die Bindemasse, so verkürzen wir die Abbindungszeit, binden mehr Säure ab, vergrößern die Dichte und verbessern die Kantenfestigkeit des Materials. Das Material wird elastischer und zäher. Vergrößern wir die Härtemasse, so verlangsamen wir die Abbindungszeit, vermindern ihre Reaktionswärme. Das Material wird härter, transparenter, aber auch spröder, da größte Härte und Zähigkeit im Extrem einander ausschließen. Die Verlängerung der Abbindezeit ist aber nicht nur durch die länger dauernde Kristallisation der Härtemasse bedingt, sondern auch durch den dadurch hervorgerufenen Säureüberfluß. Nehmen wir als Gegenstück Phosphate; diese haben sehr wenig Härtemasse (ca. 20%) und haben infolgedessen fast keinen Säureüberschuß, wenn sie ebenso fest wie Silikate angerührt werden. Was geschieht denn nun eigentlich mit der überschüssigen Säure? Die Bindemasse kann nicht mehr Phosphorsäure aufnehmen, daher muß die Säure also in die Härtemasse gehen. Da der Wassergehalt der Phosphorsäure zu klein ist, um die Kristallisation quantitativ durchführen zu können, ist die Härtemasse gezwungen, Phosphorsäure, die im Überfluß vorhanden ist, statt des fehlenden Wassers aufzunehmen und damit auszukristallisieren. Diese Kristalle trachten aber danach, die ihnen aufgezwungene Phosphorsäure möglichst schnell wieder abzugeben und gegen Wasser auszutauschen. Dieser Austausch findet aber natürlich nur dann statt,

wenn die Kristalle mit Wasser in Berührung kommen, also nur an der Oberfäche, weil in das Innere der Silikate kein Wasser eindringen kann. Eine Silikatfüllung wird demnach nur an der Oberfäche Säure abspalten, sobald sie mit Wasser in Berührung kommt. Sie wird also auch an den Oberflächen, die den Kavitätswandungen anliegen, bei Berührung mit Wasser oder Gewebsflüssigkeit Pphosphorsäure abgeben. Diesen ganzen Vorgang nennt man die Hydratisierung, und dieser ist in erster Linie für den Pulpentod unter Silikatfüllungen verantwortlich. Welchen Einfluß hat nun der ganze Kristallisationsvorgang einschließlich der Hydratisierung auf die Transparenz?

Bei ruhig verlaufendem Kristallisationsvorgang lagern sich die Kristalle vollkommen regelmäßig. Diese Kristallisation tritt in geringem Maße schon ein, sobald beim Anrühren Pulver und Flüssigkeit zusammenkommen. Sie steigert sich immer weiter bis zum Erhärten und noch darüber hinaus. Wird nun die einsetzende Kristallisation gestört, so verlagern sich die Schichten. Wir haben also nur ein regelloses Durcheinander der Kristalle, wodurch die Transparenz diffus geworden ist. Eine glatte Durchdringung ist nicht mehr möglich und ebensowenig eine parallele Reflektion im Innern des Zahnes von parallel eindringenden Strahlen. Deswegen müssen wir uns vor allen Dingen hüten, beim Erhärten die Kristallisation irgendwie noch zu stören. Ein Einbringen der Masse, die schon im Abbinden begriffen ist, in die Kavität, ist unter allen Umständen zu vermeiden. Es empfiehlt sich vor allem auch bei erniedrigter Temperatur (Thermo-Anrührplatte) anzurühren, um den Beginn sowohl des chemischen Abbindungsvorganges als auch des physikalisch-chemischen Kristallisationsvorganges zurückzudrängen. Die Verzögerung des chemischen Abbindevorganges bedarf keiner weiteren Erläuterung, denn bei einem derartig starken exothermen Vorgang steigt nach der Reaktionsgeschwindigkeitstemepraturregel bei steigender Temperatur die Abbindungsgeschwindigkeit.

Daß aber auch de Kristallisation verlangsamt wird bei sinkender Temperatur, scheint im ersten Augenblick paradox, denn ein Kristallisationsvorgang wird durch erniedrigte Temepratur beschleu-

nigt. Wir müssen aber berücksichtigen, daß die Kristallisation vom Säureüberschuß abhängt, d. h. daß sie umso langsamer verläuft, je konzentrierter die Säure ist. Da nun durch die erniedrigte Temperatur die Säureabbindung fast aufgehoben ist, bleibt die Säure auch nahezu konstant konzentriert, und diese konzentrierte Säure läßt eben den Kristallisationsvorgang nicht eintreten. Die Kristallisation und die Abbindung werden demnach bei niedriger Temperatur zurückgedrängt; sie setzt eben erst dann ein, wenn die Masse von der kalten Anrührplatte in die warme Mundhöhle kommt. Die Masse kann also dann in aller Ruhe auskristallisieren, ohne gestört zu werden.

Wie wirkt nun die Hydratisierung auf die Transparenz ein? Da ist es vor allen Dingen einmal gut, sich zu vergegenwärtigen, daß auf 1 mg abgegebener Phosphorsäure 2,2 mg Wasser aufgenommen werden. Hand in Hand mit dieser Gewichtszunahme wird auch wohl eine Volumenänderung vor sich gehen, die Hydratisierungsexpansion. Diese Volumenänderung bedingt natürlich auch eine Oberflächenänderung. Wenn diese nun überall vollkommen symmetrisch und gleichmäßig verläuft, so wird sich an einer glatten Oberfläche nichts geändert haben. Verläuft diese nun aber unregelmäßig, d. h. hält die Bindemasse viele Kristalle so umschlossen, daß keine Gelegenheit zur Hydratisierung geboten ist und nur die direkt an die Oberfläche ragenden Kristalle hydratisiert werden, so wird eine ursprünglich glatte Oberfläche in eine rauh und zerklüftete verwandelt. Die Versuche werden darüber Auskunft geben. An und für sich ist ja ein möglichst wasserreicher Kristall für die Transparenz wohl am besten.

Klagen über Verfärbung von Silikatfüllungen sind auch sehr häufig. Man kann sagen, es gibt fast keine Silikatfüllung, die nach einem Jahr noch mit dem Zahn genau übereinstimmt. Diese Differenzen können nun durch die mannigfachsten Ursachen bedingt sein. Einmal kann der Zahn selbst sich verändert haben. Wir wissen, daß z. B. bei toten Zähnen sehr häufig Verfärbungen des Zahnes auftreten. Bei wurzelbehandelten Zähnen haben wir oft die Erscheinung zu beobachten, daß diese mit der Zeit stark nachdunkeln, ja

sogar manchmal schwarz werden. Leider haben speziell die Silikatfüllungen die Neigung, lebende Zähne in tote zu verwandeln. Die Phosphorsäure ist dabei, wie oben angeführt, maßgeblich beteiligt. Deswegen sollte eine Silikatfüllung bei vitalen Zähnen nie ohne Unterfüllung ausgeführt werden. Ein solches Nachdunkeln devitalisierter Zähne ist natürlich als Zufall anzusprechen. Es gibt aber auch noch andere Ursachen, die Differenzen im Farbton zwischen Zahn und Silikatfüllung bedingen. Diese sind zu beheben, denn sie sind entweder Fehler des Silikatherstellers, des Praktikers oder durch den Patienten verursacht. Zur Erklärung ist vor allen Dingen daran zu denken, daß die Farben Fremdkörper sind und sein müssen, die also mit der Abbindung an und für sich nichts zu tun haben. Vor allen Dingen sehen wir das daran, daß die Farben erst beim Anrühren erscheinen. Wenn wir ein vollkommen weißes Pulver haben und rühren dieses an, dann können wir je nach Farbzusatz ein sehr dunkles und stark gefärbtes Material erhalten. Diese Farben scheinen also durch. Die Frage ist nun, wo halten sich die Farbkörper auf? Gehen sie mit in das Kristallwasser, werden sie mit der Bindemasse zusammengebacken, liegen sie etwa zwischen Bindemasse und Kristall zerstreut oder sind sie überall verteilt? Durch die Untersuchungen will ich versuchen, darauf Antwort zu geben. Wesentlich ist jedenfalls, daß es im chemischen Sinne keine Unlöslichkeit gibt, d. h. wenn sich 1 g irgendeines Körpers in 1 Liter einer Flüssigkeit nicht merkbar auflöst, dann tut er es aber schon viel eher in 10 Liter, bestimmt aber in 1000 Liter. So kommt es z. B., daß im Meerwasser Gold gelöst ist, während doch allgemein bekannt ist, daß sich Gold in Wasser überhaupt nicht löst. In Säuren steigt die Löslichkeit ganz bedeutend. Wenn wir überlegen, daß in 1 kg Silikat oft nur $^1/_{10}$ g Farbe vorhanden ist, so ist in 1 g der tausendste Teil = 0,1 mg vorhanden. Da zur Abbindung von 1 g Pulver 300 mgr Säure benötigt werden, kommt also auf 1 Teil Farbe 3000 Teile Säureflüssigkeit. Schon eine Löslichkeit von 5% der Farbkörper wird große Farbveränderungen mit sich bringen. Hieraus sind die später beschriebenen Farbveränderungen bei der Abbindung zu erklären. Hinzu kommt noch die Farbveränderung bei der Hydratisierung und bei der Austrocknung.

Es ist selbstverständlich, daß Farben umso heller erscheinen, je stärker sie verdünnt werden. Wird also das Kristallwasser ausgetauscht, so wird ja, wie wir oben gesehen haben, an Stelle von 1 mg Phosphorsäure 2,2 mg Wasser in den Kristall eingebaut. Die dadurch bedingte Volumenvergrößerung (Hydrationsexpansion) wirkt zweifellos aufhellend. Dabei ist natürlich nicht berücksichtigt, daß durch die Hydratisierung auch die Transparenz beeinflußt wird und dadurch die Farben verändert werden. Durch die Änderung der Transparenz, hervorgerufen durch die Hydratisierung, wird also entweder ein Verstärkung oder Aufhebung der Farbaufhellung zu verzeichnen sein.

Ein wesentlicher Punkt, bei dem auch die Farben stark verändert werden können, ist die Austrocknung. Wir wissen, daß Silikatfüllungen, die längere Zeit trocken gelegen haben und nicht mit der feuchten Atemluft in Verbindung kamen, ein kreidiges Aussehen erhalten. Dies rührt daher, daß die Kristalle einen großen Teil ihres Kristallwassers in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur schon wieder abgeben. Eine Wiederhydratisierung findet bei Feuchtigkeitszutritt nur unvollkommen statt. Durch dieses kreidige Aussehen erscheinen die Farben natürlich viel heller. Dadurch werden häßliche Verfärbungen des Materials hervorgerufen.

Als Farben können nur Metalloxyde verwendet werden, alle organischen Farben scheiden von vornherein aus. Auch ist zu berücksichtigen, daß die Oxyde möglichst hoch geglüht sind. Bei niedrigem Glühen steigt die Löslichkeit in Säuren ganz gewaltig. Spricht ein möglichst feines Pulver für die Güte des Materials, so gilt dies in besonderem Maße auch für die Farben. Man kann sich vorstellen, daß ein gröberes Silikatpulver eine gewisse Zeit von der Säure abgebunden und auskristallisiert wird und so doch noch in das System hineinpaßt, bei den Farben dagegen, die ja Fremdkörper sind und sein sollen, und ihre Form nicht verändern, ist das gänzlich ausgeschlossen. Wir müssen von den Farben verlangen, daß sie kornlos sind und das ganze Silikatpulver wie mit einer feinen Mehlschicht überziehen, so daß bei angerührtem Silikat auch mit dem Mikroskop keine einzelnen Farbkörper zu erkennen sind, sondern nur ein ein-

heitlicher Farbton festgestellt wird. Daraus ergibt sich, daß nicht nur für ein möglichst feines Korn, sondern auch für eine gute Verteilung desselben in dem Silikat gesorgt werden muß. Die Silikathersteller bringen durch dauerndes Mischen und Sieben die Farben der gewünschten Verteilung nahe. Anders dagegen der Zahnarzt; wenn er sich seinen Farbton aus drei oder vier verschiedenen Farben mischen will, so steht ihm zum Anrühren und Mischen bekanntlich ja nur eine Minute zur Verfügung, während der das Silikat bis zu seiner richtigen Konsistenz angerührt sein muß. Hier ist es sehr leicht möglich, daß durch schelchte Verteilung die Füllung nachher marmoriert aussehen wird. Diese Füllungen wirken vom kosmetischen Standpunkt aus sehr unschön, und deshalb kann man wohl mit Recht verlangen, daß die Silikathersteller den größten Teil aller im Mund vorkommenden Farbtönungen selbst herausbringen. Der Zahnarzt kann sich ja niemals nach den Farben im plastischen Zustande richten, und wir wollen hier doch alle Momente berücksichtigen, die Veränderungen der Farben nach dem Abbinden zeigen, Momente, die wohl der Silikathersteller berücksichtigen kann, weil er die Farbe nach Wochen noch prüfen kann, was dem Zahnarzt aber gänzlich unmöglich ist.

Ich hatte schon erwähnt, daß eine nur 5%ige Zerstörung des Farbtones durch die Säure gewaltige Änderungen des Farbtones haben muß. Hinzu kommt, daß gewisse Kristalle der Silikate nach dem Abbinden eine ihnen eigentümliche Färbung annehmen. Die Auskristallisation geht, wie wir oben gesehen haben, langsam vor sich, und so werden diese Farben, die erst bei der Kristallisation entstehen, auch erst später erscheinen. Man denke nur daran, wie viele Kristalle Eisen in geringen Spuren enthalten. Dieses Eisen wird sich als rötlicher oder gräulicher Ton nach 1—2 Tagen, d. h. bei vollendeter Kristallisation bemerkbar machen. Viele Silikate enthalten Beryllerze. Diese Beryllerze ergeben einen bläulich grauen Ton. Bei einer Färbung mit Gelb wird natürlich dann nach der Abbindung ein grünlicher Schimmer vorhanden sein. Alle diese Momente müssen von den Silikatherstellern auf das Genaueste berücksichtigt werden, um den richtigen Farbton zu finden. Ich werde im Laufe der praktischen Versuche darauf zurückkommen.

Wir hören oft von der Auswaschung einer Silikatfüllung, besonders bei Patienten mit stark saurem Speichel und bei Übersäuerung des Magens. Wird eine derartige Auslaugung nicht auch die Farben angreifen? Wodurch entsteht überhaupt eine solche Auslaugung? Von unseren beiden Komponenten ist die Bindemasse die lösliche. Sie, die die einzelnen Kristalle zusammenkittet, wird am leichtesten durch chemische Einflüsse angegriffen. Dadurch verlieren die Kristalle ihren Halt und bilden eine kreidige Schicht ohne jede Transparenz. Daß ein solcher Vorgang die Farben stark beeinflußt, habe ich schon ausgeführt. Der Fall ist aber auch denkbar, daß außer durch Einwirkung des Speichels auch andere chemische Einflüsse, etwa eingenommene Speisen oder Arzneimittel, die Farben verändern. Besonders sind hier die essighaltigen Speisen zu erwähnen, die sehr gut die Farben auflösen können. Es bilden sich dabei Salze, die anders gefärbt sind. Durch stark oxydierende Zahnpflegemittel können Farben ebenfalls verändert werden.

Eine glatte Oberfläche hat einen vierfachen Zweck:

1. eine spiegelnde Fläche hervorzurufen,
2. den direkten Durchgang der Strahlen zu gewährleisten,
3. durch möglichst kleine Oberfläche sowohl chemischen wie mechanischen Einflüssen den größten Widerstand zu bieten und endlich auch dem Fremdkörper keinen Haftpunkt zum Festsetzen zu geben.

Leicht haftende Körper und Farbstoffe, wie z. B. Nikotin, Fruchtsäfte, werden viel leichter von einer glatten Oberfläche entfernt als von einer rauhen und zerklüfteten. Hier können sich diese Fremdkörper festkrallen und lassen sich sehr schwer wieder entfernen. Der umgebende Zahn ist vermöge seiner glatten Oberfläche schon längst wieder blank geworden, während die Füllung verfärbt erscheint. Solche häßlichen Füllungen kann man sehr oft beobachten und wirken sehr unschön. Als Bedingung muß deshalb die Forderung erhoben werden, daß die Oberfläche der Füllung genau so glatt wie der Zahn ist.

Einer der Hauptgründe für die Verfärbung von Goldkronen, Goldinlays ist das Auftreten von elektrolytischen Erscheinungen.

Diese treten vor allen Dingen dann auf, wenn benachbarte Amalgamfüllungen vorhanden sind, oder sogar der Antagonist eine Amalgamfüllung enthält. Sie äußert sich darin, daß die Potentialdifferenz zwischen Gold einerseits und dem System Silber, Quecksilber, Zinn und Zink anderseits sehr groß ist, so daß elektrolytische Spannungen entstehen, die zu Ionenwanderungen führen. Dabei wandern die unedlen Metalle zum Gold hin und verfärben dieses. Die Frage, die wir uns hier stellen müssen, ist die, ob auch bei Silikatfüllungen derartige Potentialdifferenzen möglich sind, die zu galvanischen Strömen führen können und evtl. Veränderungen hervorrufen. Das beste Beispiel für die theoretische Möglichkeit eines solchen Stromes haben wir im Akkumulator. Bekanntlich ist die eine Seite des Akkumulators aus metallischem Blei, die andere aus Bleisuperoxyd. Welche Möglichkeiten kommen zur Bildung eines galvanischen Stromes bei Silikatfüllungen in Frage? Einmal bei der Abbindung. Hier haben wir einen sehr guten Leiter, nämlich die Phosphorsäure, außerdem verschiedene Metalloxyde sowohl im Silikat als auch in den Farben. Dieser Vorgang braucht aber mit der Abbindung gar nicht aufzuhören, denn wir wissen ja, daß die Kristalle verdünnte Phosphorsäure als Kristallwasser fassen, welches sehr stark dissoziiert ist. Eine Spannung kann demnach innerhalb der Silikatfüllung auch noch längere Zeit nach dem Abbinden vorhanden sein. Bei benachbarten Gold- oder Amalgamfüllungen ist auch die Möglichkeit gegeben, daß sich elektrochemische Vorgänge zwischen Metalloxyden des Silikats und den benachbarten Metallfüllungen abspielen. Weiterhin ist noch die Frage zu prüfen, ob beim Legen einer Silikatfüllung die benutzten Metallinstrumente elektrolytische Erscheinungen hervorrufen können. Ich denke dabei an Spatel, Matritzen, Stiftverankerung usw. Wir sprechen hier aber nur von elektrolytischen Erscheinungen. Die Verfärbungen, die auftreten, wenn man Silikat mit einem Eisenspatel anrührt, kommen daher, daß feinste Teilchen des Metalls durch das Silikapulver abgerieben werden, weil dieses Silikatpulver sich genau wie eine Schleifmasse verhält. Der Farbton, den wir dann erhalten, ist immer schwarzgrau, und deswegen sind Metallspatel unter allen Umständen zu vermeiden, mit Ausnahme der Metalle, deren

Härte so groß ist, daß ein Abschleifen von kleinen Teilchen ausgeschlossen ist. Dazu gehören vor allen Dingen die Hartmetalle, d. h. Wolframkarbide, die durch einen Sinterungsprozeß bzw. durch eine Nachkarborierung zusammenkommen und nahezu unschleifbar sind. Diese große Härte befähigen die Metalle bzw. Karbide, als Anrührinstrumente Verwendung zu finden. Sie haben gegenüber dem Glas bzw. dem Achat den Vorteil, daß sie elastisch und infolgedessen auch handlich sind.

Nun wende ich mich nach diesen theoretischen Ausführungen dem experimentellen Teil zu. Die Versuchsbedingungen sind daraus schon zum größten Teil gegeben, ebenso der Gang und die Reihenfolge der Versuche. Das erste wird die Prüfung der Farben an sich sein. Ich werde die Farben mit Wasser und Phosphorsäure, also den Teilen, mit der die Farben beim Anrühren zusammenkommen, prüfen, um festzustellen, ob sie sich verändern. Diese reinen Farben werde ich dann mit Milchsäure und Elektrolyten prüfen, um die Unveränderlichkeit gegenüber dem Mundspeichel zu bestimmen. Zum Schluß der Prüfung der reinen Farben werde ich noch Essigsäure, Zitronensäure und Soda darauf einwirken lassen, also Materialien, die evtl. durch Speisen und Getränke in den Mund und damit an die Füllung kommen können. Daneben laufen mikroskopische Untersuchungen über die Korngröße der Farben. Dann folgt die Prüfung der Silikate. Zunächst rühre ich die Materialien an, lasse sie an der Luft zwei Tage liegen und prüfe die Farbveränderung durch Vergleich mit frisch angerührten Silikaten. Die nächsten Versuche gelten der Hydratisierung. Ich hydratisiere mehrere Tage in destilliertem Wasser und vergleiche ebenfalls wieder. Dieselben Untersuchungen mit Milchsäure, Essigsäure usw., die bei den reinen Farben gemacht worden sind, führe ich auch bei den angerührten Farben durch. Bei diesen Versuchen laufen nebenher mikroskopische und photographische Untersuchungen. Bei den photographischen Untersuchungen werden wir uns vor allen Dingen mit der Transprenz befassen und bei den mikroskopischen Untersuchungen über die gleichmäßige Verteilung der Farben und die glatte Oberfläche. Im dritten Teil der Untersuchung betrachten wir die elektrolytischen Erscheinungen.

Diese werden so ausgeführt, daß wir Silikate auf einem Metall erhärten lassen und die Verfärbung bestimmen, und zwar Amalgam, Gold, Weißmetall und evtl. Tantal. Nun stehen uns hier in Deutschland eine große Anzahl von Silikaten zur Verfügung. Es wäre allerdings verschwendete Arbeit, sie alle auszuprobieren. Wie oben angegeben, kann man drei verschiedene Silikatsorten unterscheiden. Eine Gattung mit viel Härtemasse, wenig Bindemasse und infolgedessen sehr dünner Säure, eine Gattung mit viel Bindemasse, wenig Härtemasse und infolgedessen auch sehr viskoser Säure. Natürlich gibt es zwischen diesen beiden Klassen Übergänge. Die weitaus größte Anzahl steht auch wohl zwischen diesen beiden Extremen. Die dritte Gattung sind die verhärteten Silikate. Ich denke hier besonders an das durch Diamant verhärtete, dessen Bindemasse auch erhöht worden ist, dessen Härtemasse aber durch Zugabe von härtesten Stoffen wieder auf dieselbe Höhe gebracht worden ist. Zu meiner Untersuchung nahm ich die beiden extremsten, nämlich eins mit der größten Viskosität und das andere mit der geringsten Viskosität. Außerdem prüfte ich noch ein Material, das in der Mitte zwischen beiden Extremen lag und das ich in der Hauptsache meinen Untersuchungen zugrunde gelegt habe, weil eben die große Masse der Silikate sich zwischen den beiden Extremen bewegt. Die Differenz zwischen den einzelnen Silikaten ist, das sei schon vorweggenommen, nur gering, d. h was meine Untersuchungsmethoden anbetrifft. Viel größer werden die Differenzen allerdings, wenn wir die Härte, Säurelöslichkeit, Säureabspaltung und Kantenfestigkeit untersuchen wollten. Aber das ist nicht Gegenstand meiner Arbeit. Wesentlich ist vor allen Dingen, daß sämtliche Materialien mit denselben Farben vermischt werden und die Flüssigkeit überall aus Phosphorsäure besteht. Daraus kann man schon erkennen, daß in dem Verhalten der Farbmaterialien selbst gar kein Unterschied bestehen kann. Die beobachteten Differenzen liegen also nur auf optischem Gebiet, d. h. wie die Farben unserem Auge erscheinen, und dies ist ja, wie wir gesehen haben, vor allen Dingen von der Transparenz abhängig. Die Differenzen hinsichtlich der Transparenz erscheinen aber in gleicher Weise, wenn die Konsistenz der angerührten Silikate ver-

schieden ist, d. h. ein dick angerührtes Silikat mit viel Härtemasse besitzt dieselbe Transparenz wie ein dünn angerührtes Silikat mit wenig Härtemasse. Da nun ein Silikat, das viel Bindemasse enthält, auch viel Säure abbindet, so ist es auch möglich, ein derartiges dünner anzurühren, da sich der prozentuale Anteil der abgebundenen Säure dann wieder ausgleicht.

Versuche!

1. Die reinen Grundfarben ohne Silikat wurden mit destilliertem Wasser angerührt. Das Ergebnis war: die Farben dunkelten nach und wurden intensiver.
2. Die reinen Farben mit Phosphorsäure angerührt, zeigten keine Veränderung gegenüber dem Wasserversuch. Die reinen Farben in Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, verdünnter Natronlauge und Soda. Ergebnis: Eine Veränderung der Farben durch Säure und Alkalien war mit bloßem Auge nicht zu erkennen. Das schließt aber nicht aus, daß trotzdem geringe Prozente aufgelöst worden sind, was durch die Intensität der reinen Farben nicht mehr feststellbar war.

Zusammenfassend über den ersten Teil der Versuche mit den reinen Farben:

In feingemahlenem Zustand haben die Farben die Eigenschaft, heller auszusehen. Sobald sie mit Flüssigkeiten in Berührung kommen, erscheinen sie dunkler oder intensiver gefärbt. Das rührt von einer gewissen Transparenz her, die durch die Flüssigkeit hervorgerufen wird. Schon hier bei dem ersten Versuch mit den reinen Farben erkennen wir also die inneren Zusammenhänge zwischen Farben und Transparenz. Ein Material erscheint also umso dunkler gefärbt, je größer die Transparenz wird. Trocknet die Flüssigkeit aus, so wird der Farbton wieder heller. Daß die Farben chemisch angegriffen werden, kann man auf Grund der ersten Versuche nicht mit Genauigkeit feststellen, weil die Masse der Farben viel zu groß ist, um durch die aufgelösten Teilchen irgendwie beeinflußt zu werden. Diese Untersuchungen werden klarer und eindeutiger, wenn die

Farben mit Silikat verdünnt werden. Dann erhalten wir nämlich Farben, bei denen schon geringe Prozentsätze einen großen Unterschied ausmachen, und außerdem ist die Flüssigkeitsmenge dabei, wie oben schon ausgeführt, bedeutend größer.

Die mikroskopischen Untersuchungen der reinen Farben über Korngröße:

Es leuchtet wohl ohne weiteres ein, daß, je feiner das Korn, umso besser auch die Verteilung in dem Silikat sein muß. Zunächst schüttete ich die reinen Farben durch ein Sieb, das 16 900 Maschen auf 1 Quadratzentimeter enthielt. Aber diese Prüfung genügte mir noch nicht, die Durchschnittsgröße der Farbkörner konnte ja noch viel kleiner sein. Zu diesem Zweck wurde ein Meßgerät der Zeiß-Werke benutzt. Der Gang der Untersuchung war dabei folgender: Eine Skaleneinteilung wurde unter das Mikroskop gelegt, ebenso eine unter das Okular des Mikroskops. Die untere Skaleneinteilung betrug genau 0,01 mm Abstandweite von Strich zu Strich, die obere unter dem Okular befindliche Skaleneinteilung wurde nun danach geeicht. Bei der Vergrößerung, die ich mir gewählt hatte, entsprachen vier Teilstriche, der zur eichenden Skala einem Teilstrich der geeichten. Jeder Teilstrich unter dem Okular entsprach also bei der gewählten Vergrößerung $\frac{0{,}01}{4}$ mm. Infolgedessen entsprach jeder Teilstrich 2,5 Mikron. Nun wurde die untere Skaleneinteilung entfernt und dafür das Objekt hingebracht. Die Farben hatten Korngrößen von ca. 1—2 Mü, d. h. um eine Fläche von 1 Quadratmillimeter zu bedecken, benötigt man ca. 1 000 000 Farbkörner. Diese Korngröße entspricht voll und ganz den gestellten Ansprüchen. Marmoriert und punktiert aussehende Füllungen sind also immer der schlechten Verteilung dieser Farbkörnchen zuzuschreiben.

Die Verdünnung der Farben mit dem Silikat lassen wir stufenweise vor sich gehen, d. h. 1 gr Farbe wird mit 9 Teilen ungefärbtem Silikat vermischt. Der Farbzusatz beträgt also 10%. Davon wird wiederum 1 g genommen, und dieses mit 9 Teilen Silikat weiterverdünnt. Jetzt beträgt der Farbzusatz nur noch 1%. Auf dieselbe Weise stellen wir uns eine 0,1 und 0,01 prozentige Farb-

mischung her. Nun werden die Silikatkörper mit diesen verschiedenen Farbzusätzen angerührt. Es stellte sich vor allen Dingen dabei heraus, daß bei immer stärkerer Verdünnung die Farben nicht nur lichter wurden, sondern sich auch in ihrem Ton veränderten. Beispielsweise sah ein Orangekörper bei immer weiterer Verdünnung immer mehr gelblich aus, sodaß schließlich ein vollkommenes Hellgelb erzielt wurde. Ein Farbkörper, der viel Eisenoxyd enthielt, ging bei stärkerer Verdünnung immer mehr ins Bräunliche über, während er bei größerer Konzentration die typische rostbraune Farbe zeigte, also viel mehr ins Rötliche ging. Das kommt aber daher, weil die Farbkraft der einzelnen Farbtönungen nicht stetig verläuft. Überlegen wir uns doch folgendes: Mit einer gelben Farbe kann man den Körper nur bis zum gewissen Grade gelb färben, nämlich bis zu dem gelben Tone, den die Farbe selbst besitzt, und niemals kann man durch ein helles Gelb ein dunkles Gelb, auch wenn man noch soviel Farbe hinzufügt, erzielen. Mit diesem hellgelben Farbton kann man aber wohl ein Weißlich-Gelb erzielen, wenn man entsprechend verdünnt. Wir haben also, selbst wenn wir nur eine Farbe haben, immer nur eine Mischung und zwar zwischen Weiß und der betreffenden Farbe. Schwieriger wird die Sache schon, wenn wir, wie bei unserem Orange bzw. Eisenkörper zwei verschiedene Farben haben, nämlich Gelb und Rot bzw. Braun und Rot. Hier erscheint das Rot immer erst bei einer gewissen Konzentration, während das Gelb bzw. Braun schon lange gefärbt hat. Bei noch stärkerer Konzentration erscheint Rot immer kräftiger, während Gelb und Braun ja nicht kräftiger werden können als die Farbe selbst ist. Das Ergebnis der Versuche war also, daß sich bei jeder Konzentration stets ein Gleichgewicht der einzelnen Farben einstellt, wobei wir die Grundfarbe Weiß sehr stark berücksichtigen müssen. Dem ungeschulten Auge erscheint nämlich die Grundfarbe als rein weiß. In Wirklichkeit ist ja, wenn auch nur in geringem Maße, eine Färbung vorhanden. Auch diese Farbnuancen spielen bei den folgenden Versuchen eine große Rolle.

Hydratisierungsversuche.

Zwei Vorgänge beeinflussen die Farben, nämlich die Hydratisierung und die Austrocknung. Man macht folgenden Versuch: Ein angerührtes und abgebundenes Silikat wird einige Zeit auf 40° erhitzt. Schon nach einer Stunde beobachtet man, daß das Material ein ganz helles, kreidiges Aussehen angenommen hat. Die Farbe ähnelt immer mehr dem nicht angerührten Silikatpulver. Die Transparenz ist vollständig verloren gegangen, weil die Oberfläche vollkommen rauh und uneben geworden ist. Wir haben also jetzt ein vollkommenes Matt- oder Milchglas erzielt.

Umgekehrt erhalten wir eine viel bessere Transparenz, wenn wir die Silikate in Wasser legen. Dann tritt ja die Hydratisierung ein, d. h. der Austausch von Phosphorsäure gegen Wasser. Dieses Wasser tritt aber in viel stärkerem Maße in die Kristalle ein, als Phosphorsäure abgegeben wird. Auf 1 mg Phosphorsäure werden 2,2 mg Wasser aufgenommen. Volumenmäßig ist die Differenz noch viel größer, weil die abgegebene Phosphorsäure ja das spezifische Gewicht von 1,7 hat, während das spezifische Gewicht von Wasser bekanntlich 1 ist. Dadurch wird nun die Transparenz gewaltig verbessert. Diese oberen Schichten erscheinen glasklar. Die Strahlen gelangen bis zu den darunter liegenden Farbschichten und werden von diesen reflektiert. Da dadurch Licht verloren geht und absorbiert wird, erscheinen die Farben dunkler. Ja, ein Silikat, das eigentlich vollkommen weiß aussehen sollte, kann dunkelgrau erscheinen, wenn es einen dunklen Untergrund hat. Die sogenannte weiße Farbe verschwindet vollkommen. Wir haben eben ein glasartiges Material erhalten, das zeigten die Versuche ganz klar. Je stärker nämlich die Durchkristallisation vor sich geht, umso tiefer kann man, um sich vulgär auszudrücken, in das Silikat hineinsehen. Bei einem vollkommen ungefärbten Silikat, das ich anrührte, nach 24 Stunden in Wasser legte und dort 48 Stunden beließ, fand ich, daß die kleinen Farbnuancen, die beim Anrühren, d. h. also bei unvollständiger Kristallisation, noch vollkommen von der weißen Farbe überdeckt waren, nach und nach durch das Verschwinden der weißen Farbe zugunsten der Transparenz, langsam zum Vorschein kamen. Bei an-

ders gefärbten Silikaten, z. B. bei hellgelb erschien die Farbe nicht nur intensiver, sondern auch dadurch, daß die Silikate durchsichtiger wurden, d. h. daß der Farbton mehr in der Tiefe zu sein schien und dadurch Licht absorbiert wurde, grauer. Die Silikatfarben sind eben Körperfarben oder Pigmente. Würde es gelingen, die Silikatfarben als Spektralfarben herzustellen, d. h. als Farben, die einen Teil des Spektrums absorbieren, den anderen durchlassen, so würden wir ein viel einwandfreieres Material erzielen können. Diese Farben sind allerdings nur dadurch zu erzielen, daß sie in dem Silikat gelöst werden und nicht als Fremdkörper darin mehr oder weniger gut verteilt werden. Eine derartige Lösung von Farben in dem Silikat ist wieder sehr schwierig, wissen wir doch gar nicht, mit welcher Farbe sich die Oxyde in dem Silikat lösen. Außerdem fehlt uns jeder Anhaltspunkt darüber, ob sie sich in der Bindemasse lösen oder etwa in der Härtemasse. Lösen sie sich in der Bindemasse, so erhalten wir wieder Körperfarben, weil die Bindemasse ja den undurchsichtigen Bestandteil der Silikate darstellt. Lösen sie sich allerdings in der Härtemasse, dann erhalten wir die gewünschten Spektralfarben. Außerdem haben wir jetzt nur die Farbe in der Schmelze. Beim Anrühren mit Phosphorsäure können ebenfalls wieder chemische Reaktionen vor sich gehen, die die Farben wieder vollkomen zerstören.

Zusammenfassend können wir bezüglich der Hydratisierung und der Austrocknung feststellen, daß die Farben durch die Austrocknung verschwinden, und zwar, daß sie immer heller und heller werden, bis schließlich die milchigweiße Farbe der ausgetrockneten und daher nicht mehr transparenten Kristalle die Farbe nach und nach verdeckt. Dies kommt vor allen Dingen auch durch den geringen Konzentrationsgrad der Farben, der ja nur zu 0,1% in der Masse vorhanden ist. Bei einsetzender Hydratisierung dagegen erscheint die Farbe intensiver, die weiße Grundfarbe verschwindet allmählich, die kleinen Farbnuancen erscheinen, und dadurch wird die Transparenz größer. Die Strahlen können tiefer in das Material eindringen, ein Teil der Strahlen wird absorbiert, das Material erscheint grauer.

Nun führte ich Versuche aus, die 1. die Korrosionsfestigkeit der Silikate gegenüber chemischen Einflüssen zeigen sollen. Das war vor allen Dingen Milchsäure, die sich ja bei allen Fäulnisprozessen bildet, Essigsäure, Zitronensäure und Alkalien, die im Munde durch Speisen und Getränke mit der Füllung in Berührung kommen. Auch hier muß ich wieder vorausschicken: einen absolut unlöslichen Körper gibt es nicht, also werden die Silikate auch durch diese Säuren mehr oder weniger angegriffen. Es kommt dabei auf die Stärke der Säure, d. h. auf ihren Dissoziationsgrad und auf ihre Konzentration an. Natürlich spielt auch die Zeitdauer der Einwirkung eine große Rolle dabei. Durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien wird vor allen Dingen die glatte Oberfläche zerstört. Diese wird dadurch, daß zuerst die Bindemasse und dann erst die Härtemasse angegriffen wird, rauh und zerklüftet. Z. T. wird diese Erscheinung, die die Transparenz ja sofort wieder aufheben würde, dadurch wieder ausgeglichen, daß sich die Ritzen und Spalten mit Mundspeichel füllen und die glatte Oberfläche wieder herstellen. Dies geschieht jedoch nur zum Teil, weil der Brechungsindex des Mundspeichels natürlich vollkommen von dem der Silikatfüllung differiert. Die Untersuchungen ergaben also eine Verminderung der Transparenz durch angreifende Säuren und Alkalien. Außerdem ließ sich aber auch eine Veränderung der Farben beobachten, und zwar rührt diese, wie oben schon erwähnt, daher, daß durch die sehr geringe Konzentration der Farben und die ungeheure Masse Flüssigkeit im Verhältnis dazu eine teilweise Auflösung der Farben vor sich geht. Wir müssen dabei unterscheiden, daß im Munde gelbe, bräunliche und gräuliche Farben vorkommen. Es verschwinden nur die gelblichen und bräunlichen Töne, während die gräulichen durch die einsetzende Transparenz ja noch verstärkt werden. Die Untersuchungen zeigten dies ganz deutlich, daß eine hellgelbe Farbe weißlichgelb-gräulich erschien, eine gelblichgraue fast ganz grau mit einem kleinen Stich ins Gelbliche. Ebenso war es bei Braun (Raucherzähne).

Zusammenfassend ließ sich feststellen, daß durch angreifende Säuren und Alkalien die Farben einmal angegriffen werden und daß dann auch eine Farbveränderung vor sich geht und zwar in der

Weise, daß die zugesetzten Farben z. T. abgebaut werden, die den Silikaten eigentümliche graue Farbe dagegen erhalten bleibt.

Wir kommen jetzt zu den elektrolytischen Untersuchungen, und zwar können wir uns auf die elektrolytischen Untersuchungen beschränken, die während der Abbindung vor sich gehen. Legen wir nämlich ein weiches plastisches Silikat auf ein Metall und lassen es darauf erhärten, so können sich zwei Vorgänge abspielen: Einmal kann die Phosphorsäure die Metalle angreifen, in Lösung bringen und so Verfärbungen hervorrufen, andererseits können sich Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und den Metalloxyden (Farben) bilden, die zum Ausgleich drängen. Ich stellte Verfärbungen fest. Um nun zu unterscheiden, welcher Art diese Verfärbungen waren, beließ ich Phosphorsäure längere Zeit auf der Metallplatte, brachte diese sodann auf eine Glasplatte und rührte damit Silikat an. Ich beobachtete keine Verfärbung, das heißt also, die Phosphorsäure hatte in keiner Weise das Metall angegriffen und zur Auflösung gebracht. Infolgedessen war die ganze Verfärbung nur elektrolytischen Vorgängen zuzuschreiben. Was nun in solch kurzer Zeit zwischen Metalloberfläche und Silikat vor sich geht bei einem guten Leiter, nämlich der Phosphorsäure, muß natürlich in längerer Zeit auch zwischen Silikatfüllungen und benachbartem Amalgam, Gold und Wiplametall vor sich gehen, bei einem schlechteren Leiter, nämlich dem Mundspeichel. Wir können also hieraus schließen, daß auch diese Silikatfüllungen durch elektrochemische Erscheinungen nach und nach verfärbt werden. Bei Herstellung von Silikatkronen mit Kupfermatrizen empfiehlt es sich auf alle Fälle, die Matrizen vorher gut mit Vaselin einzuschmieren, um einen direkten Kontakt Kupfer-Phosphorsäure-Metalloxyde zu verhindern. Aproximale Goldfüllungen oder etwa eine Goldkrone als Antagonist ist unter allen Umständen zu vermeiden, je edler nämlich das Metall ist, umso stärker wird auch die Verfärbung sein.

Zusammenfassend können wir sagen, daß elektrochemische Erscheinungen durch die Potentialdifferenz zwischen Metallfüllungen und Metalloxyden (Farben der Silikate) auftreten können und zur Verfärbung der Silikatfüllungen führen.

Zum Schluß meiner Untersuchungen prüfte ich noch die Verfärbung von Silikatfüllungen durch Verschmutzung (Nikotin usw.). Ich ließ eine schwache Farblösung (Methylenblau) auf angerührtes Silikat einwirken und beobachtete, wie leicht sich die äußerlich gefärbten Materialien wieder in ihren ursprünglichen Farbzustand bringen ließen. Die Ergebnisse waren folgende: Je glatter die Oberfläche war, umso weniger hafteten die Farbkörper und ließen sich leicht entfernen. Klauer stellte mir ein Material zur Verfügung, dessen Hydratisierung nahezu = Null war, d. h. also, dessen Oberfläche nahezu durch die Hydratisierung konstant blieb. Dieses Material zeigte die leichteste Entfernung von Farbkörpern, aber nur, wenn die Oberfläche durch Celluloidstreifen beim Anrühren möglichst glatt gemacht worden war. Andere Silikate, die eine stärkere Hydratisierung aufwiesen, verloren dadurch ihre glatte Oberfläche, und die Farbkörper ließen sich viel weniger leicht entfernen. Ein Polieren der Oberfläche durch Karborundum, Arkansas usw. führte auch bei feinstem Korn zu sehr rauhen Oberflächen, mit anderen Worten: zu sehr schwierigen Entfernungen der daran haftenden Farbkörper. Noch schlimmer war es, wenn die Oberfläche durch korrodierende Materialien (also Säuren und Alkalien) angerauht war, dann ließ sich die Farblösung nicht mehr entfernen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß leider alle Materialien eine rauhere Oberfläche als der Zahn besitzen und infolgedessen bei Verschmutzung der Oberfläche immer mit stärkerer Verfärbung der Füllung zu rechnen ist als der des Zahnes. Bei einmaliger Verfärbung, ich denke hier z. B. an den Genuß von Wald- oder Blaubeeren, wird diese in einigen Tagen oder Wochen wieder behoben sein, d. h. durch eine dauernde Reinigung der Zähne wird sich auch die Füllung wieder dem Zahn angleichen. Bei dauernder Einwirkung, d. h. bei Rauchern dagegen wird sich die Füllung leider im Laufe der Zeit stark vom Zahn abheben und einen schlechten kosmetischen Eindruck hinterlassen.

Mikroskopische und photographische Untersuchungen.

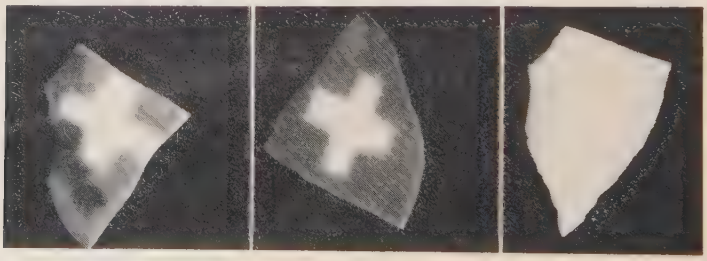
Die mikroskopischen Untersuchungen der angerührten Farben erstrecken sich vor allen Dingen auf die Verteilung der Farben in dem Silikat und auf die glatte Oberfläche. Es ließ sich eine Feststellung machen, daß die fertiggelieferten Farben keinerlei Wünsche bezüglich der Farbverteilung aufwiesen. Anders war es, wenn zwei Farben beim Anrühren gemischt worden waren. Hier konnte man sehen, daß Streifen und Inseln sehr leicht auftraten und zwar war diese Tatsache immer gegeben, wenn das Silikat schon angerührt war und aus kosmetischen Gründen noch rasch ein heller oder dunkler Farbton darunter gemischt werden sollte. Das Material war dann eben schon so fest angerührt, daß eine andere Farbe schlecht noch hereingemischt werden konnte, weil eben, je zäher die Masse ist, umso schlechter eine Vermischung stattfinden kann.

Ich versuchte auch festzustellen, wo sich die Farbkörper bei der Auskristallisation aufhalten. Ich ließ stark gefärbtes Material mit viel Phosphorsäure abbinden und beobachtete diesen sehr langsamen Abbindungsvorgang. Mikroskopisch ließen sich keinerlei dunklen Farbpunkte innerhalb der Kristalle finden. Die Farben befinden sich demnach entweder in der Bindemasse oder frei zwischen den einzelnen Kristallen.

Die Betrachtung der glatten Oberfläche war sehr aufschlußreich. Brachte sie doch den Beweiß, daß alle Schlag- und Poliermittel ihren Zweck bezüglich einer glatten Oberfläche verfehlen. Eine vollkommen glatte Oberfläche, d. h. dem Auge glatt, erreichte ich nur auf Glasplatten oder mit Celluloidstreifen. Diese mußten auf das noch plastische Material gedrückt werden und solange darauf bleiben, bis das Material erhärtet war. Diese Erhärtung wird in der Mundhöhle etwa 2—3 Minuten und auf der Anrührplatte ca. 10 bis 15 Minuten, je nach Raumtemperatur dauern. Langsam verschwand dann die glatte Fläche bei der Austrocknung. Durch die Hydratisierung wurde zunächst wieder die glatte Oberfläche erreicht. Dann aber setzte die Volumenvergrößerung ein, der Austausch Wasser gegen Phosphorsäure begann, und dadurch zeigte sich wieder eine rauhere Oberfläche. Die Untersuchung war hier besonders

schwierig durchzuführen, da man ja immer unter Wasser arbeiten mußte und die Wasseroberfläche eine spiegelnde Fläche vortäuschte. Wurde ein derartig hydratisiertes Material an der Luft ausgetrocknet, so waren die Unebenheiten der Oberfläche besonders kraß. Es zeigte sich eine vollkommen kreidige Schicht, die aber auch nicht mehr eine Spur eines Glanzes oder Spiegels zeigte. Hier waren natürlich die Materialien mit dem großen Bindemassegehalt am besten, da sie ja keine so große Hydratisierung aufwiesen; aber wir müssen ja immer bedenken, daß die ausgeführten Hydratisierungsversuche immer in destilliertem Wasser durchgeführt wurden, welches im Mund ja nicht vorkommt. Im Mund wird natürlich durch die wechselnde Zusammensetzung des Mundspeichels eine chemische Korrosion eintreten, die die Oberfläche der viel Bindemasse enthaltenden Silikate sofort in denselben Zustand bringen wird. Den Beweis dafür brachte die Betrachtung einer Oberfläche, die mit verdünnter Milchsäure hydratisiert war. Hier zeigte sowohl das viel als auch wenig Bindemasse enthaltende Material die gleiche Oberflächenveränderung.

Untenstehende Abbildungen zeigen die physikalische Transparenz eines frisch angerührten, eines hydratisierten und eines ausgetrockneten Silikates. Die Aufnahmen zeigen deutlich den Unterschied in der Transparenz.



Zu meinem Versuch benutzte ich Gaslichtpapier. Unter jedes Silikatstückchen legte ich 1 weißes Papierkreuz und belichtete einige Sekunden.

Die Versuchsbedingungen waren überall die gleichen. Gleiches Material, gleiche Dicke, gleichglatte Oberfläche beim Anrühren und gleiches Alter.

Betrachtungen über die bisherigen Ergebnisse.

Nach den bisherigen Untersuchungen können wir feststellen, daß für die Verfärbung der Silikate die mannigfaltigsten Ursachen verantwortlich sind. Als Hauptgründe nenne ich die Auflösung der Farben, die einsetzende Hydratisierung, elektrochemische Ursachen und die Verschmutzung der Oberfläche. Inwieweit differieren nun die für das Standard gefundenen Ergebnisse von den extremen Fällen und von den durch Diamant verhärteten? Wie oben ausgeführt, kommt ja nur die Transparenz in Frage und die glatte Oberfläche. Elektrolytische Erscheinungen spielen dabei auch keine Rolle. Vor allen Dingen wäre die Hydratisierung zu nennen, bei der festgestellt wurde, daß, je größer die Säureabspaltung ist, je stärker auch die Transparenz erscheint. Wir müssen ja unterscheiden zwischen der einsetzenden Transparenz durch die Hydratisierung und der schon bestehenden Transparenz durch die Auskristallisation. Die bestehende Transparenz erscheint beim Anrühren bzw. Erhärten und spielt infolgedessen keine Rolle für die Verfärbung. Die zusätzliche Transparenz, die bei der Hydratisierung erscheint, bewirkt diese viel mehr. Das Material mit der geringen Bindemasse hydratisierte am stärksten; die zusätzliche Transparenz war demnach am größten und infolgedessen auch die Farbdifferenzen. Umgekehrt war es natürlich bei dem Material mit dem geringsten Prozentsatz von Härtemasse. Dieses Material zeigte die wenigste zusätzliche Transparenz. Die Korrosionsbeständigkeit nahm natürlich mit steigendem Bindemassegehalt ab, d. h. die Säurelöslichkeit war am größten bei dem Material mit der größten Bindemasse. Infolgedessen mußte auch die glatte Oberfläche bei diesem Material am ehesten zerstört werden. Nun wird aber auch die Oberfläche durch die Hydratisierung zerstört. Diese Zerstörung betraf aber wieder das Material mit der geringsten Bindemasse, sodaß bei allen Materialien mit Ausnahme von dem Klauerschen eine gleich rauhe Oberfläche festzustellen war,

wenn diese auch durch verschiedene Ursachen hervorgerufen waren.

Zum Schluß noch ein Wort über die verhärteten Silikate. Die Korrosion durch mechanische Einflüsse, d. h. der Reibungsverschleiß, war stark vermindert. Die Transparenz bewegt sich auf der Höhe der viel Härtemasse enthaltenden Silikate. Die Hydratisierung dagegen war viel geringer, die Säurelöslichkeit war sehr gering. Dies rührt vor allen Dingen daher, daß die Hersteller die Bindemasse widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse gemacht haben, indem sie z. B. die Alkaliphosphate, die in den meisten Silikaten vorhanden sind, durch Erdalkaliphosphate ersetzen, die bedeutend schwerer löslich sind.

ZUSAMMENFASSUNG.

Auf Grund der durchgeführten Versuche läßt sich über die Veränderungen der Farben bei Silikatzementen folgendes zusammenfassend feststellen:

Das nicht angerührte Silikat sieht weiß aus. Diese Farbe verschwindet beim Anrühren immer mehr, so daß statt eines weißen Materials ein glasartiges Material übrigbleibt. Kleine Farbnuancen, die in dem ungefärbten Material vorhanden sind (Verunreinigung der Rohmaterialien oder spezifisch geringe Verfärbung derselben), die kurz vor dem Anrühren noch von der weißen Farbe verdeckt sind, treten immer stärker hervor und verändern dadurch den Farbton (Aussehen). Durch die Transparenz und die Absorbierung der Strahlen im Inneren des Materials erscheint das Material dunkler (schwarzgrau) gefärbt.

Bei Zusatz von Farben zu diesen Rohmaterialien erscheinen diese zunächst durch den vorhandenen weißen Farbton hell und verschwommener. Bei fortschreitender Kristallisation erscheinen sie intensiver und dunkler. Sind sie so stark vorhanden, daß sie ein Durchdringen von Lichtstrahlen bis in die Tiefe verhindern, so verschwindet der graue Farbton, gleichzeitig auch die Transparenz. Die Farben sind Körperfarben, lassen das Licht also nicht durch, sondern reflektieren es. Diese Farben werden beeinflußt durch chemische und elektrolytische Momente, dadurch wird dann ebenfalls eine Farbveränderung hervorgerufen.

Die Oberfläche, die möglichst glatt sein soll, wird sowohl durch die Hydratisierung als auch durch die Austrocknung ungünstig beeinflußt. Eine Austrocknung wirkt sich allerdings viel stärker aus, da diese die weiße Farbe wieder entstehen läßt und die anderen Farben wieder vollkommen verdeckt. Außerdem wird aber auch die Oberfläche durch mechanische und chemische Einflüsse angegriffen und rauh und uneben gemacht. Dieses bewirkt ebenfalls wieder Farbveränderungen und ein Nachlassen der Transparenz.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Balters für die Überlassung des Themas und Übernahme des Referates zu danken. Zugleich danke ich Herrn Prof. Dr. Schulemann für die Übernahme des Korreferates. Ferner danke ich den Herren Direktoren, Gebrüder Funke der Jota-Werke in Düsseldorf, die mir in freundlicher Weise alle wissenschaftlichen Hilfsmittel zur Verfügung stellten. Besonders möchte ich Herrn Direktor Rudolf Funke und seinen engsten Mitarbeitern meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

LITERATUR.

Busch: Die Azidität der Silikatzemente.

Cost: Chemische und physikalische Eigenschaften neuerer Phosphatzemente und ihre Verwendbarkeit in der konservierenden Zahnheilkunde.

Diener und Klauer: Die Silikat-Frage.

Klauer: Die Volumenveränderung der zahnärztlichen Zemente. Z.R. Nr. 27.

Schween: Neuere Untersuchungen über das allgemeine und chemisch-physikale Verhalten der Silikatzemente an Hand von Diasilie.

Schwitters: Über den Einfluß der Anrührtemperatur auf die Härte der Silikatzemente.

LEBENSLAUF.

Am 10. April 1912 wurde ich, Rudolf Korte, in Paderborn in Westf. als Sohn des Kaufmanns Rudolf Korte geboren. Nach vier Volksschuljahren besuchte ich das Realgymnasium in Cloppenburg in Oldenburg bis zur Unterprima. Die beiden letzten Klassen (Unterprima und Oberprima) absolvierte ich in Bonn, wo ich 1933 das Zeugnis der Reife erhielt. Studierte im W. 33/34 bis zum So. 37 Zahnheilkunde in Bonn. Nach dem W.S. 34/35 bestand ich das zahnärztliche Physikum und im Juni 37 das zahnärztliche Staatsexamen und erhielt gleichzeitig die Bestallung als Zahnarzt.